

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
11 janvier 2001 (11.01.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 01/01946 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: A61K 7/42

Sylvie [FR/FR]; 17, allée des Glaïeuls, F-93140 Bondy (FR).

(21) Numéro de la demande internationale:

PCT/FR00/01696

(74) Mandataire: MISZPUTEN, Laurent; L'Oreal-DPI, 6, rue Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).

(22) Date de dépôt international: 20 juin 2000 (20.06.2000)

(81) États désignés (national): AU, BR, CA, CN, JP, US.

(25) Langue de dépôt: français

(84) États désignés (régional): brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:

99/08568

2 juillet 1999 (02.07.1999) FR

Publiée:

— Avec rapport de recherche internationale.

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US):  
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale; F-75014 Paris (FR).

— Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): AGOSTINI, Isabelle [FR/FR]; 48, rue des Prés Hauts, F-92290 Châte-nay Malabry (FR). ARNAUD, Pascal [FR/FR]; 18, rue de la Bergère, F-94240 L'Hay les Roses (FR). GUILLARD,

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: COSMETIC COMPOSITIONS FOR SOLAR PROTECTION AND USES

(54) Titre: COMPOSITIONS COSMETIQUES PHOTOPROTECTRICES ET UTILISATIONS

(57) Abstract: The invention is characterised in that it comprises, in a cosmetically acceptable medium, in particular of the oil-in-water type, (a) at least a silicon-containing derivative with benzotriazole function as first filter, and (b) as second filter, at least a cinnamic acid derivative, said first and second filters being present in said composition in a proportion producing a synergistic activity at the desired solar protection factors. The invention also concerns their use for protecting the skin and hair against the effects of ultraviolet radiation.

(57) Abrégé: L'invention concerne une composition cosmétique à usage topique, en particulier pour la photoprotection de la peau et/ou des cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un support cosmétiquement acceptable, dans un support cosmétiquement acceptable notamment de type huile-dans-eau, (a) au moins un dérivé silicié à fonction benzotriazole à titre de premier filtre, et (b) à titre de deuxième filtre, au moins un dérivé de l'acide cinnamique; lesdits premier et second filtres étant présents dans lesdites compositions dans une proportion produisant une activité synergique au niveau des indices de protection solaire conférés. L'invention concerne également leur application à la protection de la peau et des cheveux contre les effets du rayonnement ultraviolet.

WO 01/01946 A1

## COMPOSITIONS COSMETIQUES PHOTOPROTECTRICES ET UTILISATIONS

L'invention concerne des compositions cosmétiques à usage topique, en particulier pour la photoprotection de la peau et/ou des cheveux, caractérisée par le fait qu'elles comprennent, dans un support cosmétiquement acceptable, (a) au moins un dérivé silicié à fonction benzotriazole à titre de premier filtre, et (b) à titre de deuxième filtre, au moins un dérivé de l'acide cinnamique ; lesdits premier et second filtres étant présents dans lesdites compositions dans une proportion produisant une activité synergique au niveau des indices de protection solaire conférés. L'invention concerne également leur application à la protection de la peau et des cheveux contre les effets du rayonnement ultraviolet.

On sait que les radiations lumineuses de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 400 nm permettent le brunissement de l'épiderme humain et que les rayons de longueurs d'onde comprises entre 280 et 320 nm, connus sous la dénomination d'UV-B, provoquent des érythèmes et des brûlures cutanées qui peuvent nuire au développement du bronzage naturel ; ce rayonnement UV-B doit donc être filtré.

On sait également que les rayons UV-A, de longueurs d'onde comprises entre 320 et 400 nm, qui provoquent le brunissement de la peau, sont susceptibles d'induire une altération de celle-ci, notamment dans le cas d'une peau sensible ou d'une peau continuellement exposée au rayonnement solaire. Les rayons UV-A provoquent en particulier une perte d'élasticité de la peau et l'apparition de rides conduisant à un vieillissement prématuré. Ils favorisent le déclenchement de la réaction érythémateuse ou amplifient cette réaction chez certains sujets et peuvent même être à l'origine de réactions photo toxiques ou photo allergiques. Il est donc souhaitable de filtrer aussi le rayonnement UV-A.

De nombreuses compositions cosmétiques destinées à la photoprotection (UV-A et/ou UV-B) de la peau ont été proposées à ce jour.

Ces compositions antisolaires se présentent assez souvent sous la forme d'une émulsion de type huile-dans-eau (c'est-à-dire un support cosmétiquement acceptable constitué d'une phase continue dispersante aqueuse et d'une phase discontinue dispersée huileuse) qui contient, à des concentrations diverses, un ou plusieurs filtres organiques classiques, lipophiles et/ou hydrophiles, capables d'absorber sélectivement les rayonnements UV nocifs, ces filtres (et leurs quantités) étant sélectionnés en fonction de l'indice de protection recherché (l'indice de protection (IP) s'exprimant mathématiquement par le rapport du temps d'irradiation nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène avec le filtre UV au temps nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène sans filtre UV).

On connaît dans l'état de la technique des filtres UV cosmétiques des dérivés siliconés à fonction benzotriazole lipophiles présentant de bonnes propriétés filtrantes aussi bien dans le domaine des radiations UV-A que dans le domaine des radiations UV-B. Ils sont décrits dans les demandes EP-A-0392883 ; EP-A-0660701 ; EP-A-0708108 ; EP-A-0711778 ; EP-A-711779.

Dans les demandes EP-A-0742003 et EP-A-0860165, on a déjà proposé d'associer à ces filtres silicones à fonction benzotriazole des filtres hydrosolubles à fonction sulfonique particuliers à savoir l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique) ou l'acide 2-phényl benzimidazole 5-sulfonique et ses sels, en vue de produire une activité synergique au niveau des indices de protection solaire. Ces systèmes filtrants synergiques imposent l'utilisation d'au moins une phase aqueuse solubilisant le filtre hydrosoluble et d'une phase grasse pour solubiliser le filtre siliconé ; ce qui réduit sensiblement les possibilités de formulation.

Dans la demande EP-A-0835094, on a déjà proposé d'associer à ces filtres silicones à fonction benzotriazole, deux autres filtres lipophiles à savoir un dérivé de dibenzoylméthane et un dérivé de  $\beta,\beta'$ -diphénylacrylate d'alkyle. La présence obligatoire de ces trois filtres complique là encore leur formulation dans des produits solaires.

On connaît dans la demande de brevet français N° 9812042 non publiée, des compositions filtrantes à base de dérivés siliciés de benzotriazole à l'état solubilisé contenant au moins un dérivé cinnamique dans une quantité suffisante pour solubiliser à lui seul ledit filtre siliconé. Ce même document

5 décrit en particulier un exemple de formulation sous forme d'émulsion huile-dans-eau contenant 0,5% en poids d'acide stéarique, 2,5% en poids d'alcool stéarylique, 2% en poids de polydiméthylsiloxane, 0,22% de polymère épaississant acrylique, 0,72% en poids de triéthanolamine, 8% en poids d'agent hydratant, 5% en poids de Drométrizole Trisiloxane et 10% en poids de p-

10 méthoxycinnamate de 2-éthylhexyle. Ce document ne se propose pas d'obtenir avec le dérivé silicié de benzotriazole un effet de synergie au niveau des indices de protection.

Or, à la suite d'importantes recherches menées dans le domaine de la

15 photoprotection évoqué ci-dessus, la Demanderesse a découvert, de façon inattendue et surprenante, que la combinaison, dans des proportions comprises dans des limites bien déterminées, d'un filtre du type dérivé silicié de benzotriazole et d'un filtre du type dérivé d'acide cinnamique, produisait un effet de synergie remarquable au niveau des indices de protection. Une telle

20 association permettait d'obtenir des compositions solaires dont les indices de protection solaire sont nettement améliorés, et en tous cas largement supérieurs à ceux qui peuvent être obtenus soit avec l'un ou l'autre des filtres utilisé seul.

25 De plus, l'association particulière de filtres conforme à l'invention peut être facilement incorporée dans une très large gamme de supports cosmétiques.

Cette découverte est à la base de la présente invention.

30 Ainsi, conformément à l'un des objets de la présente invention, il est maintenant proposé de nouvelles compositions cosmétiques, en particulier antisolaires, qui sont caractérisées par le fait qu'elles comprennent, dans un support cosmétiquement acceptable :

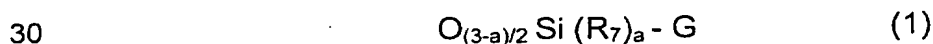
- (i) au moins un dérivé silicié à fonction benzotriazole à titre de premier filtre ;  
 (ii) au moins un dérivé de l'acide cinnamique à titre de deuxième filtre ; lesdits premier et second filtres étant présents dans lesdites compositions dans une proportion produisant une activité synergique au niveau des indices de protection solaire conférés ; sous réserve que ladite composition soit différente d'une émulsion huile-dans-eau contenant 0,5% en poids d'acide stéarique, 2,5% en poids d'alcool stéarylique, 2% en poids de polydiméthylsiloxane, 0,22% de polymère épaississant acrylique, 0,72% en poids de triéthanolamine, 8% en poids d'agent hydratant, 5% en poids de Drométrizole Trisiloxane et 10% en poids de p-méthoxycinnamate de 2-éthylhexyle.

La présente invention a également pour objet l'utilisation des compositions ci-dessus pour la fabrication de compositions cosmétiques destinées à la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire.

La présente invention a également pour objet l'utilisation d'un dérivé cinnamique pour la fabrication de compositions cosmétiques destinées à la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire comprenant au moins un filtre du type dérivé silicié de benzotriazole dans le but de produire un effet synergique au niveau des indices de protection solaire conférés.

D'autres caractéristiques, aspects et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui va suivre.

Les dérivés siliciés à fonction benzotriazole utilisés dans la présente invention sont de préférence des silanes ou des siloxanes à fonction benzotriazole comprenant au moins une unité de formule (1) suivante :

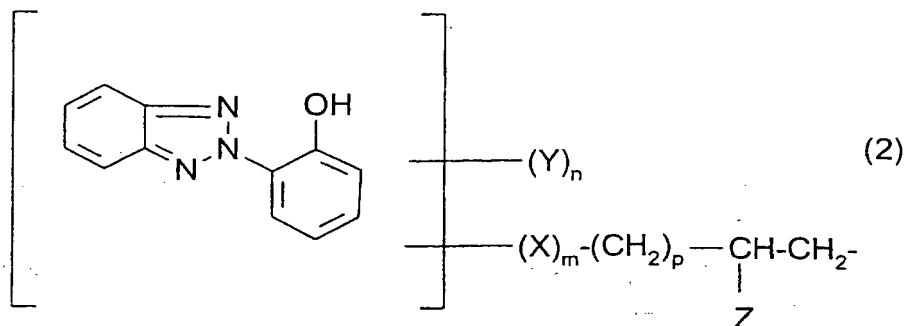


dans laquelle :

-  $\text{R}_7$  représente un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  éventuellement halogéné ou un radical phényle ou un radical triméthylsilyloxy,

5

- a est un nombre entier choisi entre 0 et 3 inclusivement,
- et le symbole G désigne un radical monovalent lié directement à un atome de silicium, et qui répond à la formule (2) suivante :



5 dans laquelle :

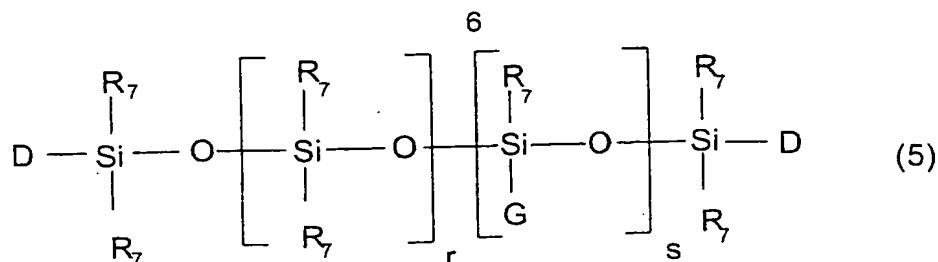
- Y, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, les halogènes et les radicaux alkoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> étant entendu que, dans ce dernier cas, deux Y adjacents d'un même noyau aromatique peuvent former ensemble un groupement alkylidène dioxy dans lequel le groupe alkylidène
- 10 contient de 1 à 2 atomes de carbone,
- X représente O ou NH,
- Z représente l'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,
- n est un nombre entier compris entre 0 et 3 inclusivement,
- m est 0 ou 1,
- 15 - p représente un nombre entier compris entre 1 et 10, inclusivement.

Ces composés sont notamment décrits dans les demandes de brevet EP-A-0392883 ; EP-A-0660701 ; EP-A-0708108 ; EP-A-0711778 ; EP-A-711779.

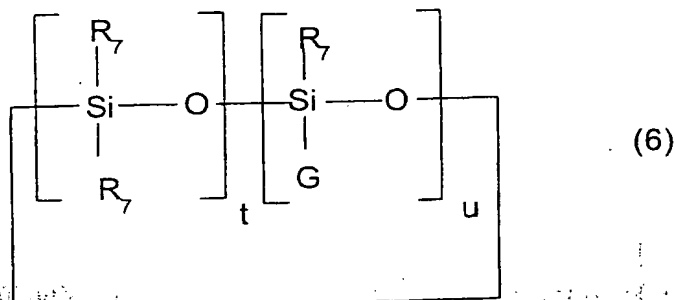
20

De préférence, les dérivés siliciés utilisés dans le cadre de la présente invention appartiennent à la famille générale des silicones benzotriazoles qui est décrite notamment dans EP-A-0660701 .

- 25 Une famille de silicones benzotriazoles convenant particulièrement bien à la réalisation de la présente invention est celle regroupant les composés répondant aux formules (5) ou (6) suivantes :



ou



dans lesquelles

- R<sub>7</sub>, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, phényle, trifluoro-3,3,3 propyle et triméthylsilyloxy, au moins 80% en nombre des radicaux R<sub>7</sub> étant méthyle,

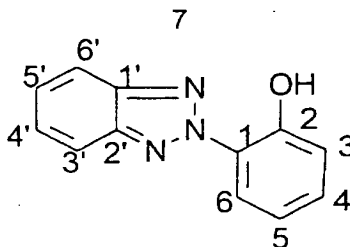
- D, identiques ou différents sont choisis parmi les radicaux R<sub>7</sub> et le radical G,

- r est un nombre entier compris entre 0 et 50 inclusivement, et s est un nombre entier compris entre 0 et 20 inclusivement, et si s = 0, au moins l'un des deux symboles D désigne G,

- u est un nombre entier compris entre 1 et 6 inclusivement, et t est un nombre entier compris entre 0 et 10 inclusivement, étant entendu que t + u est égal ou supérieur à 3,

- et le symbole G répond à la formule (2) ci-dessus.

Comme cela ressort de la formule (2) donnée ci-dessus, l'accrochage du chaînon -(X)<sub>m</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-CH(Z)-CH<sub>2</sub>- sur le motif benzotriazole, qui assure donc le raccordement dudit motif benzotriazole à l'atome de silicium de la chaîne siliconée, peut, selon la présente invention, se faire dans toutes les positions disponibles offertes par les deux noyaux aromatiques du benzotriazole :



De préférence, cet accrochage se fait en position 3, 4, 5 (noyau aromatique portant la fonction hydroxy) ou 4' (noyau benzénique adjacent le cycle triazolé),  
 5 et encore plus préférentiellement en position 3, 4 ou 5. Dans une forme préférée de réalisation de l'invention, l'accrochage se fait en position 3.

De même, l'accrochage du ou des motifs substituants Y peut se faire dans toutes les autres positions disponibles au sein du benzotriazole. Toutefois, de  
 10 préférence, cet accrochage se fait en position 3, 4, 4', 5 et/ou 6. Dans une forme préférée de réalisation de l'invention, l'accrochage du motif Y se fait en position 5.

Dans les formules (5) et (6) ci-dessus, les radicaux alkyle peuvent être linéaires  
 15 ou ramifiés et choisis notamment au sein des radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, ter.-butyle, n-amyle, isoamyle, néopentyle, n-hexyle, n-heptyle, n-octyle, éthyl-2 hexyle et ter.-octyle. Les radicaux alkyle R<sub>7</sub> préférés selon l'invention sont les radicaux méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, n-octyle et éthyl-2 hexyle. Encore plus préférentiellement, les  
 20 radicaux R<sub>7</sub> sont tous des radicaux méthyle.

Parmi les composés de formules (5) ou (6) ci-dessus, on préfère mettre en œuvre ceux répondant à la formule (5), c'est-à-dire des diorganosiloxanes à chaîne courte linéaire.

25

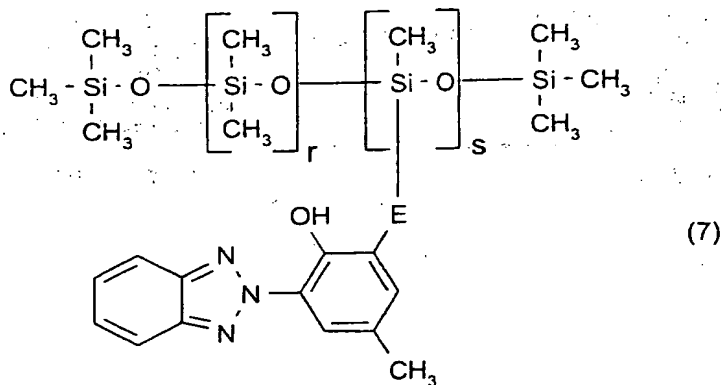
Parmi les composés de formules (5) ci-dessus, on préfère mettre en œuvre ceux pour lesquels les radicaux D sont tous les deux des radicaux R<sub>7</sub>

8

Parmi les diorganosiloxanes linéaires rentrant dans le cadre de la présente invention, on préfère plus particulièrement les dérivés statistiques ou bien définis à blocs présentant au moins l'une, et encore plus préférentiellement l'ensemble, des caractéristiques suivantes :

- 5 - D est un radical  $R_7$
- $R_7$  est alkyle et encore plus préférentiellement est méthyle,
- r est compris entre 0 et 15 inclusivement ; s est compris entre 1 et 10 inclusivement,
- n est non nul, et de préférence égal à 1, et Y est alors choisi parmi méthyle, tert.-butyle ou alcoxy en  $C_1-C_4$ ,
- 10 - Z est hydrogène ou méthyle,
- m=0, ou [m=1 et X=O]
- p est égal à 1.

- 15 Une famille de silicones benzotriazoles convenant particulièrement bien à l'invention est celle définie par la formule générale (7) suivante :



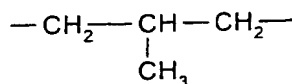
avec

$$0 \leq r \leq 10,$$

$$1 \leq s \leq 10,$$

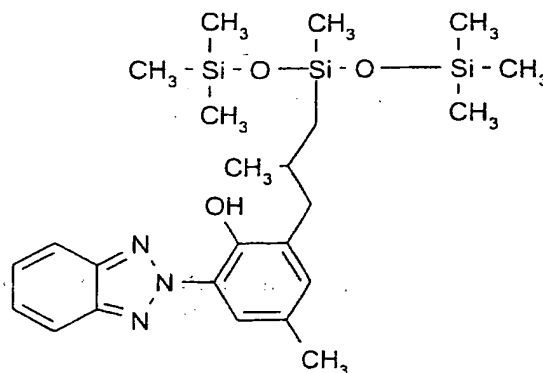
20

et où E représente le radical divalent :



9

Dans une forme particulièrement préférée de réalisation de l'invention, la silicone benzotriazole est le composé Drométrizole Trisiloxane (nom CTFA) répondant à la formule suivante :



5

Des procédés convenant à la préparation des produits de formule (1), (5), (6) et (7) ci-dessus sont notamment décrits dans les brevets américains US3,220,972, US3,697,473, US4,340,709, US4,316,033, US4,328,346 et dans les demandes de brevet EP-A-0392883 et EP-A-0742 003.

10

Le dérivé silicié à fonction benzotriazole peut être présent dans les compositions selon l'invention à des teneurs allant de 0,1 à 20%, de préférence allant de 0,2 à 15%, en poids, toujours par rapport au poids total de la composition.

15

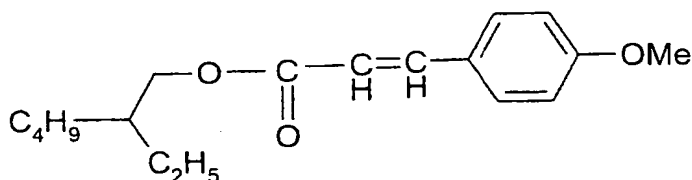
Parmi les dérivés de l'acide cinnamique utilisables selon l'invention, on peut citer le 4-méthoxy cinnamate d'isopentyle, le 4-méthoxy cinnamate de 2-éthylhexyle, le diisopropyl cinnamate de méthyle, le 4-méthoxy cinnamate d'isoamyle, le 4-méthoxy cinnamate de diéthanolamine.

20

Parmi les dérivés de l'acide cinnamique mentionnés ci-dessus, on préfère tout particulièrement, selon la présente invention, mettre en œuvre le p-méthoxycinnamate de 2-éthylhexyle, vendu notamment sous le nom commercial « PARSOL MCX » par la Société GIVAUDAN ; ce filtre répondant

25 donc à la formule développée suivante :

10



Le ou les dérivés de l'acide cinnamique de l'invention sont présents à des teneurs allant de 0,1 à 20% en poids et de préférence allant de 0,2 à 15% par rapport au poids total de la composition.

Comme indiqué précédemment, selon une caractéristique fonctionnelle essentielle de la présente invention, il convient que les deux types de filtres solaires soient tous deux présents dans la composition finale dans une proportion respective telle qu'un effet de synergie au niveau de l'indice de protection conféré par l'association résultante, soit obtenu de manière notable, substantielle et significative.

En outre, et d'une manière générale, on notera que les concentrations et rapports en composés dérivé silicié de benzotriazole et en composés dérivés d'acide cinnamique tels que définis précédemment sont choisis de manière telle que l'indice de protection solaire de la composition finale soit de préférence d'au moins 2.

De façon préférentielle, le rapport en poids du dérivé cinnamique sur le dérivé silicié de benzotriazole variera de 0,5/6,5 à 6,75/0,25.

Les compositions cosmétiques antisolaires selon l'invention peuvent bien entendu contenir un ou plusieurs filtres solaires complémentaires actifs dans l'UVA et/ou l'UVB (absorbeurs), hydrophiles ou lipophiles, autres bien sûr que les deux filtres mentionnés ci-avant. Ces filtres complémentaires peuvent être notamment choisis parmi les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre ; les dérivés de triazine tels que ceux décrits dans les demandes de brevet EP863145, EP517104, EP570838, EP796851, EP775698 et EP878469 ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés du dibenzoylméthane ; les dérivés de

$\beta,\beta'$ -diphénylacrylate, les dérivés de benzimidazole ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque ; les dérivés hydrocarbonés de bis-(benzotriazolyl-phénol) tels que ceux décrits dans les demandes GB-A-2303549, DE 19726184 et EP-A-893119 ; les composés comportant au moins deux groupes benzoazolyle  
 5 tels que décrits dans la demande EP-A-0669323 ; les polymères filtres et silicones filtres tels que ceux décrits dans la demande WO-93/04665.

Comme exemples de filtres solaires complémentaires actifs dans l'UV-A et/ou l'UV-B, on peut citer :

- 10 l'acide p-aminobenzoïque,  
 le p-aminobenzoate oxyéthyléné (25mol),  
 le p-diméthylaminobenzoate de 2-éthylhexyle,  
 le p-aminobenzoate d'éthyle N-oxypropyléné  
 le p-aminobenzoate de glycérol,
- 15 le salicylate d'homomenthyle,  
 le salicylate de 2-éthylhexyle,  
 le salicylate de triéthanolamine,  
 le salicylate de 4-isopropylbenzyle,  
 le 4-ter-butyl-4'-méthoxy-dibenzoylméthane,
- 20 le 4-isopropyl-dibenzoylméthane,  
 l'anthranilate de menthyle,  
 le 2-éthylhexyl-2-cyano-3,3'-diphénylacrylate,  
 l'éthyl-2-cyano-3,3'-diphénylacrylate,  
 l'acide 2-phényl benzimidazole 5-sulfonique et ses sels,
- 25 le 3-(4'-triméthylammonium)-benzylidène-bornan-2-on-méthylsulfate,  
 le 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone,  
 le 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone-5-sulfonate,  
 le 2,4-dihydroxybenzophénone,  
 le 2,2',4,4'-tétrahydroxybenzophénone,
- 30 le 2,2'-dihydroxy-4,4'-diméthoxybenzophénone,  
 le 2-hydroxy-4-n-octoxybenzophénone,  
 le 2-hydroxy-4-méthoxy-4'-méthylbenzophénone,  
 l'acide  $\alpha$ -(2-oxoborn-3-ylidène)-tolyl-4-sulfonique et ses sels

12

le 3-(4'-sulfo)benzylidène-bornan-2-one et ses sels,

le 3-(4'méthylbenzylidène)-d,l-camphre,

le 3-benzylidène-d,l-camphre,

l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique) et ses sels,

5 l'acide urocanique,

la 2,4,6-tris-[p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino]-1,3,5-triazine,

2-[(p-(tertobutylamido)anilino)-4,6-bis-[(p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino)-

1,3,5-triazine,

la 2,4-bis {[4-2-éthyl-hexyloxy]-2-hydroxy]-phenyl}-6-(4-méthoxy-phenyl)-1,3,5-

10 triazine ;

le polymère de N-(2 et 4)-[(2-oxoborn-3-ylidène)méthyl] benzyl]-acrylamide,

l'acide 4,4-bis-benzimidazolyl-phénylène-3,3',5,5'-tétrasulfonique et ses sels

le 2,2'-méthylène-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénol].

15 les polyorganosiloxanes à fonction malonate.

Les compositions selon l'invention peuvent également contenir des agents de bronzage et/ou de brunissage artificiels de la peau (agents autobronzants), tels que par exemple de la dihydroxyacétone (DHA).

20

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent encore contenir des pigments ou bien encore des nanopigments (taille moyenne des particules primaires: généralement entre 5 nm et 100 nm, de préférence entre 10 nm et 50 nm) d'oxydes métalliques enrobés ou non comme par exemple des nanopigments d'oxyde de titane (amorphe ou cristallisé sous forme rutile et/ou anatase), de fer, de zinc, de zirconium ou de cérium qui sont tous des agents photoprotecteurs UV bien connus en soi. Des agents d'enrobage classiques sont par ailleurs l'alumine et/ou le stéarate d'aluminium. De tels nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non enrobés, sont en particulier décrits dans les demandes de brevets EP-A-0518772 et EP-A-0518773.

30

Les compositions de l'invention peuvent comprendre en outre des adjuvants cosmétiques classiques notamment choisis parmi les corps gras, les solvants

organiques, les épaississants, les adoucissants, les antioxydants, les opacifiants, les stabilisants, les émollients, les hydroxyacides, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les vitamines, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, les charges, les séquestrants, les propulseurs, les agents  
5 alcalinisants ou acidifiants, les colorants, ou tout autre ingrédient habituellement utilisé en cosmétique, en particulier pour la fabrication de compositions antisolaires sous forme d'émulsions.

Les corps gras peuvent être constitués par une huile ou une cire ou leurs  
10 mélanges, et ils comprennent également les acides gras, les alcools gras et les esters d'acides gras. Les huiles peuvent être choisies parmi les huiles animales, végétales, minérales ou de synthèse et notamment parmi l'huile de vaseline, l'huile de paraffine, les huiles de silicone, volatiles ou non, les isoparaffines, les poly- $\alpha$ -oléfinés, les huiles fluorées et perfluorées. De même, les cires peuvent  
15 être choisies parmi les cires animales, fossiles, végétales, minérales ou de synthèse connues en soi.

Parmi les solvants organiques, on peut citer les alcools et polyols inférieurs.

20 Les épaississants peuvent être choisis notamment parmi les homopolymères d'acide acrylique réticulés, les gommes de guar et celluloses modifiées ou non telles que la gomme de guar hydroxypropylée, la méthylhydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylméthyl cellulose ou encore l'hydroxyéthylcellulose.

25 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires et/ou leurs quantités de manière telle que les propriétés avantageuses, en particulier le niveau de photoprotection, attachées intrinsèquement à l'association binaire conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

30

Les compositions de l'invention peuvent être préparées selon les techniques bien connues de l'homme de l'art, en particulier celles destinées à la

préparation d'émulsions de type huile-dans-eau ou eau-dans-huile, ou encore des compositions anhydres.

5 Cette composition peut se présenter en particulier sous forme d'émulsion, simple ou complexe (H/E, E/H, H/E/H ou E/H/E) telle qu'une crème, un lait, un gel ou un gel crème, de poudre, de composition solide, de pâtes souples et éventuellement être conditionnée en aérosol et se présenter sous forme de mousse ou de spray.

10 Lorsqu'il s'agit d'une émulsion, la phase aqueuse de celle-ci peut comprendre une dispersion vésiculaire non ionique préparée selon des procédés connus (Bangham, Standish and Watkins. J. Mol. Biol. 13, 238 (1965), FR2315991 et FR2416008).

15 La composition cosmétique de l'invention peut être utilisée comme composition protectrice de l'épiderme humain ou des cheveux contre les rayons ultraviolets, comme composition antisolaire ou comme produit de maquillage.

20 Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la protection de l'épiderme humain contre les rayons UV, ou comme composition antisolaire, elle peut se présenter sous forme de suspension ou de dispersion dans des solvants ou des corps gras, sous forme de dispersion vésiculaire non ionique ou encore sous forme d'émulsion, de préférence de type huile-dans-eau, telle qu'une crème ou un lait, sous forme de pommade, de gel, de gel  
25 crème, de stick, de pâtes souples, de mousse aérosol ou de spray.

Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la protection des cheveux, elle peut se présenter sous forme de shampooing, de lotion, de gel, d'émulsion, de dispersion vésiculaire non ionique et constituer par  
30 exemple une composition à rincer, à appliquer avant ou après shampooing, avant ou après coloration ou décoloration, avant, pendant ou après permanente ou défrisage, une lotion ou un gel coiffants ou traitants, une lotion ou un gel

15

pour le brushing ou la mise en plis, une composition de permanente ou de défrisage, de coloration ou décoloration des cheveux.

5 Lorsque la composition est utilisée comme produit de maquillage des cils, des sourcils ou de la peau, tel que crème de traitement de l'épiderme, fond de teint, bâton de rouge à lèvres, fard à paupières, fard à joues, mascara ou ligneur encore appelé "eye liner", elle peut se présenter sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse, comme des émulsions huile dans eau ou eau dans huile, des dispersions vésiculaires non ioniques ou encore des suspensions.

10

A titre indicatif, pour les formulations antisolaires conformes à l'invention qui présentent un support de type émulsion huile-dans-eau, la phase aqueuse (comprenant notamment les filtres hydrophiles) représente généralement de 50 à 95% en poids, de préférence de 70 à 90% en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation, la phase huileuse (comprenant notamment les filtres lipophiles) de 5 à 50% en poids, de préférence de 10 à 30% en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation, et le ou les (co)émulsionnant(s) de 0,5 à 20% en poids, de préférence de 2 à 10% en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation.

20

Une forme particulière de l'invention est un stick pour le soin et/ou le maquillage des lèvres comprenant au moins l'une des compositions telles que définies précédemment.

25

Comme indiqué en début de description, un autre objet de la présente invention réside dans un procédé de traitement cosmétique de la peau ou des cheveux destiné à les protéger contre les effets des rayons UV consistant à appliquer sur ceux-ci une quantité efficace d'une composition cosmétique telle que définie ci-dessus.

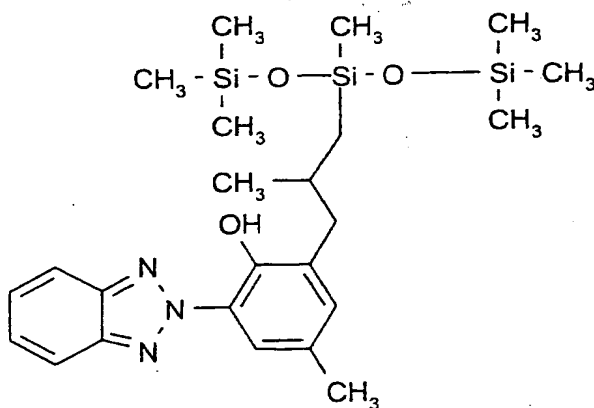
30

Des exemples concrets, mais nullement limitatifs, illustrant l'invention, vont maintenant être donnés.

**EXEMPLES 1 à 7:**

Support commun : stick de soin pour les lèvres	% en poids
Cire microcristalline	5,00
Trihydroxystéarate de glycéryle	5,00
Ozokérite	3,40
Cire d'abeille polyglycérolée	2,10
Lanoline acétylée	19,45
Huile de lanoline	19,10
Huile d'avocat	18,99
Copolymère butène/isobutène	14,34
Huile de Ricin	4,81
Palmitate d'ascorbyle	0,50
Mélange de tocophérols dans huile de soja (50/50)	0,31
Para-méthoxycinnamate d'éthyle 2-hexyle (PARSOL MCX)	X
(*) Drométrizole Trisiloxane	Y
Avec X+ Y = 7% en poids	

Le Drométrizole Trisiloxane a comme structure :



Pour chacun des exemples 1 à 7 ci-dessous, on a déterminé le facteur de protection solaire (FPS) qui lui était attaché. Celui-ci a été déterminé en utilisant la méthode *in vitro* décrite par B.L. DIFFEY et al. dans J. Soc. Cosmet. Chem.

40, 127-133,(1989). Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible modèle SPF 290 S de chez Optometrics muni d'une sphère d'intégration et d'une lampe Xénon.

- 5 Chaque exemple de formulation cosmétique est appliqué sur un ruban adhésif TRANSPORE de chez 3M collé sur une lame de quartz, sous la forme d'un dépôt homogène et régulier à raison de 2 mg/cm<sup>2</sup>.

- 10 Les compositions des différentes formulations étudiées et les résultats en facteur de protection solaire moyen (moyenne sur cinq essais) obtenus sont rassemblés dans le tableau donné ci-après.

Filtre	Ex1	Ex2	Ex3	Ex4	Ex5	Ex6	Ex7	Ex8	Ex9	EX 10	Ex 11	Ex 12
X%	7	6,75	6,50	6,00	5,00	4,00	3,00	2,00	1,00	0,50	0,25	0
Y%	0	0,25	0,50	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	6,50	6,75	7
SPF moyen	9,8	10,6	13,0	13,4	12,3	12,4	12,5	11,4	12,5	11,8	13,0	8,9
± écart	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
type	0,3	0,7	0,5	0,7	2,1	2,1	1,8	1,4	2,0	1,7	1,7	0,9

- 15 Les résultats montrent que l'on obtient un effet de synergie significatif en combinant le dérivé cinnamique et le dérivé silicié de benzotriazole dans des rapports en poids dérivé cinnamique sur dérivé silicié de benzotriazole allant de 0,50/6,50 à 6,75/0,25.

## REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique à usage topique, en particulier pour la  
5 photoprotection de la peau et/ou des cheveux, caractérisées par le fait qu'elles comprennent, dans un support cosmétiquement acceptable :

(i) au moins un dérivé silicié à fonction benzotriazole (A) à titre de premier filtre ;

(ii) au moins un dérivé de l'acide cinnamique (B) à titre de deuxième filtre ;

lesdits premier et second filtres étant présents dans lesdites compositions dans  
10 une proportion produisant une activité synergique au niveau des indices de protection solaire conférés ;

sous réserve que ladite composition soit différente d'une émulsion huile-dans-eau contenant 0,5% en poids d'acide stéarique, 2,5% en poids d'alcool

stéarylique, 2% en poids de polydiméthylsiloxane, 0,22% de polymère  
15 épaississant acrylique, 0,72% en poids de triéthanolamine, 8% en poids d'agent hydratant, 5% en poids de Drométrizole Trisiloxane et 10% en poids de p-méthoxycinnamate de 2-éthylhexyle.

2. Composition selon la revendication 1, où le dérivé silicié à fonction  
20 benzotriazole est choisi parmi les silanes et/ou les polyorganosiloxanes à fonction benzotriazole comprenant au moins une unité de formule (1) suivante :



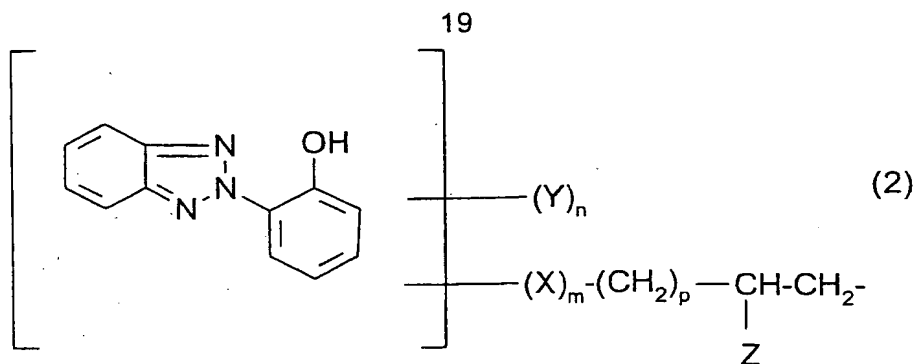
dans laquelle :

-  $\text{R}_7$  représente un radical alkyle en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  éventuellement halogéné ou un

25 radical phényle ou un radical triméthylsilyloxy,

- a est un nombre entier choisi entre 0 et 3 inclusivement,

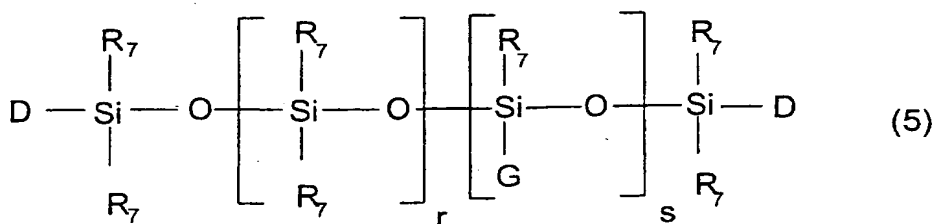
- et le symbole G désigne un radical monovalent lié directement à un atome de silicium, et qui répond à la formule (2) suivante :



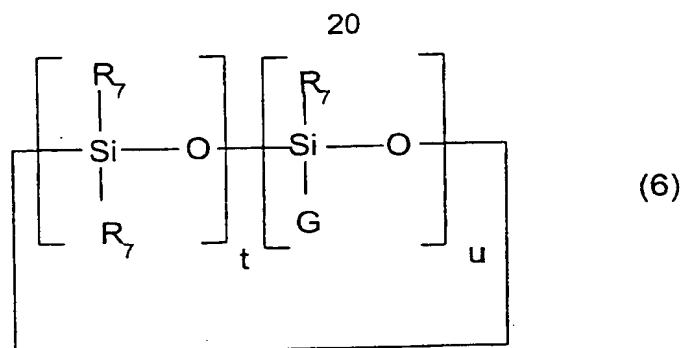
dans laquelle :

- Y, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, les halogènes et les radicaux alkoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> étant entendu que, dans ce dernier cas, deux Y adjacents d'un même noyau aromatique peuvent former ensemble un groupement alkylidène dioxy dans lequel le groupe alkylidène contient de 1 à 2 atomes de carbone,
- X représente O ou NH,
- Z représente l'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,
- n est un nombre entier compris entre 0 et 3 inclusivement,
- m est 0 ou 1,
- p représente un nombre entier compris entre 1 et 10, inclusivement.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que le dérivé silicié à fonction benzotriazole répond à l'une des formules (5) ou (6) suivantes :



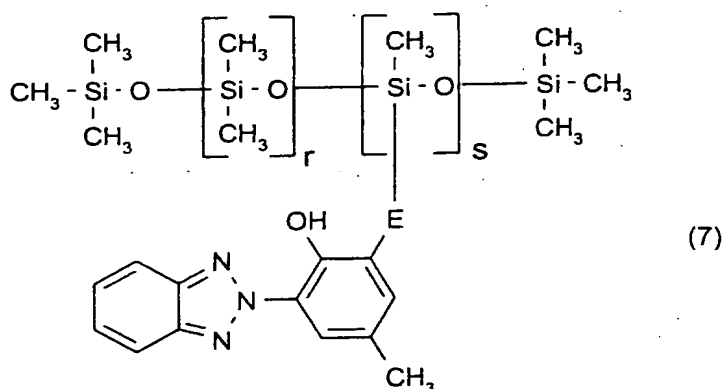
ou



dans lesquelles :

- $R_7$ , identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux alkyles en  $C_1$ - $C_{10}$ , phényle, trifluoro-3,3,3 propyle et triméthylsilyloxy, au moins 80% en nombre des radicaux  $R_7$  étant méthyle,
- $D$ , identiques ou différents sont choisis parmi les radicaux  $R_7$  et le radical  $G$ ,
- $r$  est un nombre entier compris entre 0 et 50 inclusivement, et  $s$  est un nombre entier compris entre 0 et 20 inclusivement, et si  $s = 0$ , au moins l'un des deux symboles  $D$  désigne  $G$ ,
- $u$  est un nombre entier compris entre 1 et 6 inclusivement, et  $t$  est un nombre entier compris entre 0 et 10 inclusivement, étant entendu que  $t + u$  est égal ou supérieur à 3,
- et le symbole  $G$  répond à la formule (2) définie dans la revendication 2.

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que dérivé silicié à fonction benzotriazole répond à la formule (7) suivante :



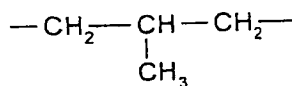
avec

$$0 \leq r \leq 10,$$

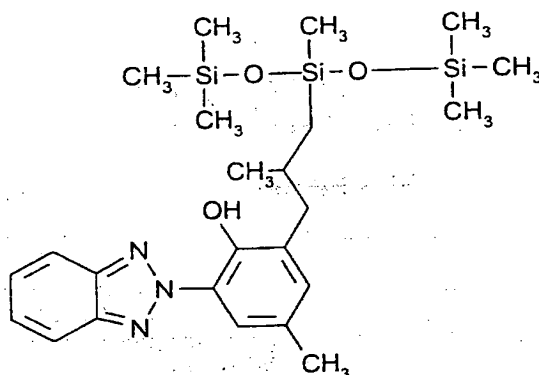
$$1 \leq s \leq 10,$$

21

et où E représente le radical divalent :



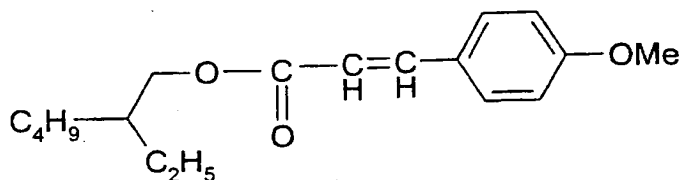
5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que le dérivé silicié à fonction benzotriazole est le Drométrizole Trisiloxane de formule suivante :



6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que les dérivés siliciés à fonction benzotriazole sont présents à une teneur allant de 0,1% à 20%, de préférence de 0,2% à 15% en poids, par rapport au poids total de la composition.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, où le ou les dérivés de l'acide cinnamique sont choisis dans le groupe constitué par le 4-méthoxy cinnamate d'isopentyle, le 4-méthoxy cinnamate de 2-éthylhexyle, le diisopropyl cinnamate de méthyle, le 4-méthoxy cinnamate d'isoamyle, le 4-méthoxy cinnamate de diéthanolamine.

8. Composition selon la revendication 7, où le dérivé de l'acide cinnamique est le p-méthoxycinnamate de 2-éthylhexyle répondant à la formule développée suivante :



22

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, où le ou dérivés de l'acide cinnamique sont présents à des teneurs allant de 0,1 à 20 % en poids et de préférence allant de 0,2 à 15% par rapport au poids total de la composition.

5

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, selon laquelle les concentrations en dérivé silicié à fonction benzotriazole et en composé cinnamate sont choisies de manière telle que, l'indice de protection solaire de ladite composition soit de préférence d'au moins 2.

10

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans laquelle le rapport en poids du dérivé cinnamique sur le dérivé silicié de benzotriazole varie de 0,5/6,5 à 6,75/0,25.

15

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait qu'elles comprend en outre un ou plusieurs filtres organiques complémentaires actifs dans l'UV-A et/ou UV-B, hydrophiles ou lipophiles.

20

13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que lesdits filtres organiques complémentaires sont choisis parmi les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre, les dérivés de triazine, les dérivés de la benzophénone, les dérivés du dibenzoylméthane, les dérivés de  $\beta,\beta$ -diphénylacrylate, les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque, les dérivés bis-(benzotriazolyl-phénol), les composés comportant au moins deux groupements benzoazolyne, les polymères filtres et les silicones filtres autres que les dérivés siliciés à fonction benzotriazole.

25

30

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre, à titre d'agents photoprotecteurs complémentaires, des pigments ou nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non, capables de bloquer physiquement, par diffusion et/ou réflexion, le rayonnement UV.

15. Compositions selon la revendication 14, caractérisée par le fait que lesdits pigments ou nanopigments sont choisis parmi les oxydes de titane, de zinc, de fer, de zirconium, de cérium et leurs mélanges, enrobés ou non.

5 16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée par le fait qu'elles comprennent en outre au moins un agent de bronzage et/ou de brunissage artificiel de la peau.

10 17. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un adjuvant choisi parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants, les adoucissants, les antioxydants, les opacifiants, les stabilisants, les émoullents, les hydroxyacides, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les vitamines, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, les charges, les  
15 séquestrants, les polymères, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants, les colorants.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition protectrice de l'épiderme  
20 humain ou d'une composition antisolaire et qu'elle se présente sous forme d'une dispersion vésiculaire non ionique, d'une émulsion, en particulier d'une émulsion de type huile-dans-eau, d'une crème, d'un lait, d'un gel, d'un gel crème, d'une suspension, d'une dispersion, d'une poudre, d'un bâtonnet solide, d'une mousse ou d'un spray.

25

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition de maquillage des cils, des sourcils ou de la peau et qu'elle se présente sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse, d'une émulsion, d'une suspension ou d'une dispersion.

30

20. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition destinée à la protection des cheveux contre les rayons ultraviolets et qu'elle se présente sous la forme d'un

24

shampooing, d'une lotion, d'un gel, d'une émulsion, d'une dispersion vésiculaire non ionique.

21. Stick pour le soin et/ou le maquillage des lèvres caractérisée qu'elle  
5 comprend au moins une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 19.

22. Utilisation de la composition définie à l'une quelconque des revendications  
précédentes pour la fabrication de produits cosmétiques pour la protection de la  
10 peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire.

23. Utilisation d'au moins un filtre UV du type dérivé de l'acide cinnamique tel  
que défini dans l'une quelconque des revendications 7 et 8 pour la fabrication  
15 de compositions cosmétiques pour la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire comprenant comme filtre UV au moins un dérivé silicié de benzotriazole tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans le but de produire un effet de synergie au niveau des indices de protection solaire conférés.

20

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No

PCT/FR 00/01696

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 A61K7/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EP0-Internal, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 893 119 A (CIBA) 27 January 1999 (1999-01-27) claims 1,6,9	1
A	EP 0 742 003 A (L'OREAL) 13 November 1996 (1996-11-13) cited in the application claims 1,24	1,22
A	EP 0 711 779 A (L'OREAL) 15 May 1996 (1996-05-15) cited in the application claim 1	1
A	EP 0 711 778 A (L'OREAL) 15 May 1996 (1996-05-15) cited in the application claim 1	1
-/--		



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 October 2000

Date of mailing of the international search report

30/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Voyiazoglou, D

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/01696

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97 37634 A (L'OREAL) 16 October 1997 (1997-10-16) cited in the application claim 1	1,2
P,X	FR 2 783 711 A (L'OREAL) 31 March 2000 (2000-03-31) cited in the application claims 1-28	1-23
P,A	FR 2 779 959 A (L'OREAL) 24 December 1999 (1999-12-24) claims 1,34	1,22
P,A	WO 99 66896 A (CIBA) 29 December 1999 (1999-12-29) claims 1,2; example 2	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/01696

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 893119	A	27-01-1999	AU 7842998 A	04-02-1999
			JP 11100317 A	13-04-1999
			ZA 9806622 A	26-01-1999
EP 742003	A	13-11-1996	FR 2733909 A	15-11-1996
			AT 157535 T	15-09-1997
			AU 684686 B	18-12-1997
			AU 5697196 A	29-11-1996
			BR 9606470 A	23-12-1997
			CA 2194798 A	14-11-1996
			DE 69600057 D	09-10-1997
			DE 69600057 T	22-01-1998
			ES 2110855 T	16-02-1998
			WO 9635409 A	14-11-1996
			HU 9700064 A	02-03-1998
			JP 2845626 B	13-01-1999
			JP 9510995 T	04-11-1997
			KR 233704 B	01-12-1999
			PL 318159 A	12-05-1997
			US 5753209 A	19-05-1998
			ZA 9603586 A	19-11-1996
EP 711779	A	15-05-1996	FR 2726562 A	10-05-1996
			AT 162792 T	15-02-1998
			AU 679391 B	26-06-1997
			AU 3423695 A	16-05-1996
			BR 9504902 A	02-09-1997
			CA 2162330 A,C	09-05-1996
			CN 1135487 A,B	13-11-1996
			DE 69501541 D	05-03-1998
			DE 69501541 T	14-05-1998
			ES 2117368 T	01-08-1998
			HU 74042 A	28-10-1996
			JP 2885672 B	26-04-1999
			JP 8208668 A	13-08-1996
			KR 171687 B	30-03-1999
			PL 311263 A	13-05-1996
			RU 2133119 C	20-07-1999
			US 5610257 A	11-03-1997
			US 5714134 A	03-02-1998
			ZA 9508886 A	09-05-1996
EP 711778	A	15-05-1996	FR 2726561 A	10-05-1996
			AT 161014 T	15-12-1997
			AU 679647 B	03-07-1997
			AU 3423795 A	16-05-1996
			BR 9504901 A	02-09-1997
			CA 2162329 A	09-05-1996
			CN 1135486 A,B	13-11-1996
			DE 69501202 D	22-01-1998
			DE 69501202 T	02-04-1998
			ES 2113164 T	16-04-1998
			HU 73821 A	30-09-1996
			JP 2885671 B	26-04-1999
			JP 8208665 A	13-08-1996
			KR 217967 B	01-10-1999
			PL 311262 A	13-05-1996
			RU 2125057 C	20-01-1999

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/01696

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 711778 A		US 5569451 A ZA 9508885 A	29-10-1996 09-05-1996
WO 9737634 A	16-10-1997	FR 2747037 A AU 692734 B AU 2393597 A BR 9706575 A CA 2219863 A CZ 9800021 A EP 0835094 A HU 9900608 A NO 975611 A PL 323564 A US 5955061 A	10-10-1997 11-06-1998 29-10-1997 20-07-1999 16-10-1997 12-08-1998 15-04-1998 28-07-1999 05-02-1998 14-04-1998 21-09-1999
FR 2783711 A	31-03-2000	AU 719359 B AU 4875199 A CN 1250649 A EP 1002523 A JP 2000136121 A PL 335600 A	04-05-2000 30-03-2000 19-04-2000 24-05-2000 16-05-2000 27-03-2000
FR 2779959 A	24-12-1999	NONE	
WO 9966896 A	29-12-1999	AU 4510999 A	10-01-2000

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dém. Internationale No

PCT/FR 00/01696

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 A61K7/42

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 893 119 A (CIBA) 27 janvier 1999 (1999-01-27) revendications 1,6,9	1
A	EP 0 742 003 A (L'OREAL) 13 novembre 1996 (1996-11-13) cité dans la demande revendications 1,24	1,22
A	EP 0 711 779 A (L'OREAL) 15 mai 1996 (1996-05-15) cité dans la demande revendication 1	1
A	EP 0 711 778 A (L'OREAL) 15 mai 1996 (1996-05-15) cité dans la demande revendication 1	1

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*g\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

20 octobre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

30/10/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Voyiazoglou, D

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema. Internationale No  
PCT/FR 00/01696

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 97 37634 A (L'OREAL) 16 octobre 1997 (1997-10-16) cité dans la demande revendication 1	1,2
P,X	FR 2 783 711 A (L'OREAL) 31 mars 2000 (2000-03-31) cité dans la demande revendications 1-28	1-23
P,A	FR 2 779 959 A (L'OREAL) 24 décembre 1999 (1999-12-24) revendications 1,34	1,22
P,A	WO 99 66896 A (CIBA) 29 décembre 1999 (1999-12-29) revendications 1,2; exemple 2	1

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. Internationale No

PCT/FR 00/01696

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 893119 A	27-01-1999	AU 7842998 A	04-02-1999
		JP 11100317 A	13-04-1999
		ZA 9806622 A	26-01-1999
EP 742003 A	13-11-1996	FR 2733909 A	15-11-1996
		AT 157535 T	15-09-1997
		AU 684686 B	18-12-1997
		AU 5697196 A	29-11-1996
		BR 9606470 A	23-12-1997
		CA 2194798 A	14-11-1996
		DE 69600057 D	09-10-1997
		DE 69600057 T	22-01-1998
		ES 2110855 T	16-02-1998
		WO 9635409 A	14-11-1996
		HU 9700064 A	02-03-1998
		JP 2845626 B	13-01-1999
		JP 9510995 T	04-11-1997
		KR 233704 B	01-12-1999
		PL 318159 A	12-05-1997
		US 5753209 A	19-05-1998
		ZA 9603586 A	19-11-1996
EP 711779 A	15-05-1996	FR 2726562 A	10-05-1996
		AT 162792 T	15-02-1998
		AU 679391 B	26-06-1997
		AU 3423695 A	16-05-1996
		BR 9504902 A	02-09-1997
		CA 2162330 A,C	09-05-1996
		CN 1135487 A,B	13-11-1996
		DE 69501541 D	05-03-1998
		DE 69501541 T	14-05-1998
		ES 2117368 T	01-08-1998
		HU 74042 A	28-10-1996
		JP 2885672 B	26-04-1999
		JP 8208668 A	13-08-1996
		KR 171687 B	30-03-1999
		PL 311263 A	13-05-1996
		RU 2133119 C	20-07-1999
		US 5610257 A	11-03-1997
		US 5714134 A	03-02-1998
		ZA 9508886 A	09-05-1996
EP 711778 A	15-05-1996	FR 2726561 A	10-05-1996
		AT 161014 T	15-12-1997
		AU 679647 B	03-07-1997
		AU 3423795 A	16-05-1996
		BR 9504901 A	02-09-1997
		CA 2162329 A	09-05-1996
		CN 1135486 A,B	13-11-1996
		DE 69501202 D	22-01-1998
		DE 69501202 T	02-04-1998
		ES 2113164 T	16-04-1998
		HU 73821 A	30-09-1996
		JP 2885671 B	26-04-1999
		JP 8208665 A	13-08-1996
		KR 217967 B	01-10-1999
		PL 311262 A	13-05-1996
		RU 2125057 C	20-01-1999

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demi Internationale No

PCT/FR 00/01696

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 711778 A		US 5569451 A	29-10-1996
		ZA 9508885 A	09-05-1996
WO 9737634 A	16-10-1997	FR 2747037 A	10-10-1997
		AU 692734 B	11-06-1998
		AU 2393597 A	29-10-1997
		BR 9706575 A	20-07-1999
		CA 2219863 A	16-10-1997
		CZ 9800021 A	12-08-1998
		EP 0835094 A	15-04-1998
		HU 9900608 A	28-07-1999
		NO 975611 A	05-02-1998
		PL 323564 A	14-04-1998
		US 5955061 A	21-09-1999
FR 2783711 A	31-03-2000	AU 719359 B	04-05-2000
		AU 4875199 A	30-03-2000
		CN 1250649 A	19-04-2000
		EP 1002523 A	24-05-2000
		JP 2000136121 A	16-05-2000
		PL 335600 A	27-03-2000
FR 2779959 A	24-12-1999	AUCUN	
WO 9966896 A	29-12-1999	AU 4510999 A	10-01-2000

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**